

# Caractéristique rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile en régime transitoire

W. Lertwimolnun<sup>(1)</sup>, B. Vergnes<sup>(1)</sup>, G. Ausias<sup>(2)</sup>, P.J. Carreau<sup>(3)</sup>

(1) CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635

BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

(2) Université de Bretagne Sud, 10, rue Jean Zay, 56325, Lorient Cedex, France

(3) Ecole Polytechnique de Montréal, CP 6079, Succ. Centre Ville, Montréal, H3C 3A7, Canada

**Résumé :** Dans cette étude, nous nous intéressons au comportement rhéologique en régime transitoire de mélanges polypropylène/argile organophile. Les mélanges ont été préparés à l'état fondu, à l'aide d'un mélangeur interne et d'une extrudeuse baxis co-rotative. L'évolution du comportement rhéologique lors du démarrage a été étudiée en cisaillement simple aller-retour sur un rhéomètre à géométrie plan-plan. On observe un pic de contrainte au démarrage, ainsi qu'un effet de restructuration, qui se traduit par l'augmentation de l'amplitude du pic après un temps de repos. Le pic observé est différent suivant la morphologie des nanocomposites, notamment le niveau d'exfoliation. Deux modèles, basés sur deux phénomènes physiques différents, ont été étudiés. Le premier est un modèle thixotrope qui relie les propriétés rhéologiques aux mécanismes de création et de rupture des floes. Le deuxième est un modèle généralement utilisé pour décrire le comportement rhéologique des polymères chargés de fibres courtes. Le modèle thixotrope prédit assez bien l'amplitude du pic de contrainte en fonction du temps de repos. Cependant, l'évolution de la contrainte au démarrage est moins bien modélisée. Le modèle de suspensions de fibres décrit mieux l'évolution de cette dernière, mais ne prend pas en compte l'effet de restructuration observé.

**Mots-clé :** Nanocomposite, Rhéologie, Thixotropie, Fibre, Suspension

## 1. Introduction

La rhéologie est devenue une méthode de plus en plus utilisée pour caractériser l'état de dispersion des nanocomposites polymère/argile. Les études sur le comportement viscoélastique linéaire montrent l'apparition d'un plateau aux basses fréquences, qui est souvent attribué à la formation d'un réseau dû à la percolation des feuillets d'argile et/ou des amas de feuillets intercalés [1-2]. Dans le cas du comportement non-linéaire, Solomon et al. [3] ont observé, lors d'essais de démarrage en cisaillement simple aller-retour, un pic de contrainte qui augmente avec le temps de repos après la première déformation. Ceci correspond à un effet de restructuration dont l'origine est non-brownienne.

L'objectif de cette étude est, d'une part, d'examiner l'effet de la différence d'état de dispersion sur le comportement rhéologique au démarrage en cisaillement simple, d'autre part d'examiner si le comportement de ces matériaux peut être décrit par des modèles existants. Le premier modèle étudié est un modèle de suspensions colloïdales, proposé par Yziquel et al. [4], qui relie les propriétés rhéologiques aux mécanismes de création et de rupture des floes. Le deuxième est un modèle généralement utilisé pour décrire le comportement rhéologique des polymères chargés de fibres courtes [5]. Il permet de prendre en compte l'effet anisotrope des particules d'argile.

## 2. Matériaux et résultats expérimentaux

### 2.1 Matériaux

L'argile organophile utilisé est la Cloisite<sup>®</sup>20A, commercialisée par la société Southern Clay Products. C'est une argile Na<sup>+</sup>-montmorillonite, échangée cationiquement avec des ions alkyl ammonium quaternaire. Le polypropylène (PP) utilisé comme matrice est un homopolymère (Atofina PPH5060, MFI = 6g/10min,  $T_f = 164^{\circ}\text{C}$ ). Un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) est utilisé comme un compatibilisant (Atofina OREVAC<sup>®</sup> CA100, MFI = 10g/10min). Le taux de greffage d'anhydride maléique est de 1 %.

Deux mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup>20A ont été réalisés en utilisant un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) et une extrudeuse baxis co-rotative (Clextral BC45). La formulation massique de PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup>20A est fixée à 80/15/5.

L'état de dispersion des deux échantillons a été caractérisé par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique en transmission (MET) et mesures rhéologiques en régime dynamique. Les deux échantillons ont le même d'état intercalation, présentant une distance interlamellaire de l'ordre de 3,2 nm ( $\pm 0,12$  nm) après le mélange, soit 0,7 nm de plus par rapport à l'argile de départ. Toutefois, le degré d'exfoliation, caractérisé par la rhéologie [6]

montre que les deux échantillons ne sont pas identiques (Fig. 1). L'échantillon réalisé par extrusion est mieux dispersé que celui réalisé à l'aide du mélangeur interne.

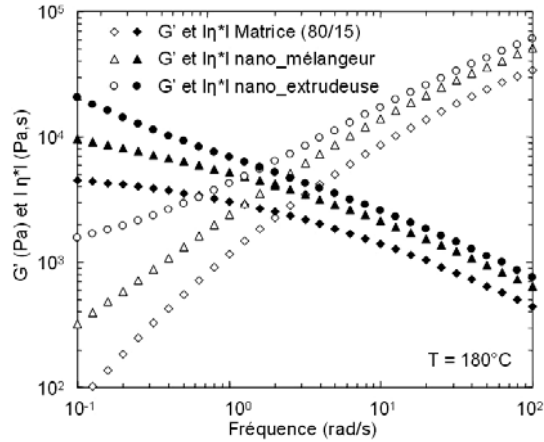


Fig. 1 : Comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites

## 2.2 Résultats expérimentaux

Les essais en démarrage ont été effectués sur un rhéomètre à déformation imposée (RMS 800, Rheometrics) de diamètre 25 mm, à 180°C sous azote. L'entrefer utilisé est de 1 mm. Le temps de repos accordé pour stabiliser les échantillons après leur mise en place est de 30 min.

Le protocole de caractérisation est présenté sur la Figure 2. Les échantillons sont pré-cisaillés pendant 300 s à  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , puis ils sont laissés au repos. Un deuxième démarrage est effectué après des temps de repos différents, en sens inverse, pendant 300 s à  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

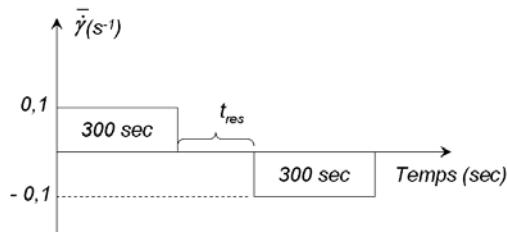


Fig. 2 : Protocole expérimental

Pour chaque temps de repos étudié, les échantillons ont été renouvelés. La Figure 3 présente un exemple du premier démarrage pour chaque échantillon réalisé par extrusion bivis. On remarque que la matrice (PP/PP-g-MA) ne présente aucun pic, tandis que le pic de contrainte du nanocomposite est systématiquement observé, le maximum se situant à une déformation voisine de 2. Les différences d'amplitude du pic et de valeur de plateau observées ( $< 10 \%$ ) peuvent être attribuées à une légère différence entre chaque échantillon. La reproductibilité est néanmoins considérée comme satisfaisante.

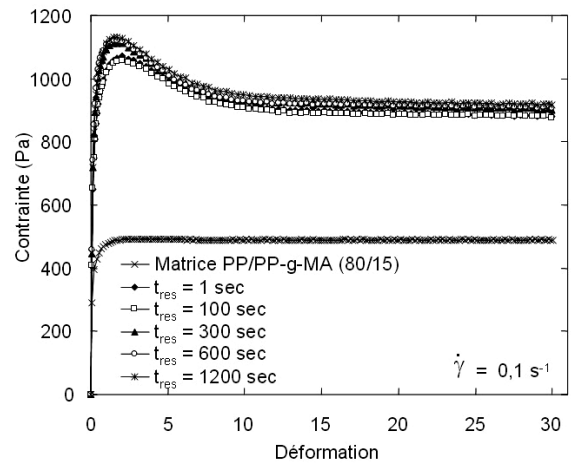


Fig. 3 : Premier démarrage à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  pour l'échantillon réalisé par extrusion bivis

Un second démarrage a été étudié en fonction du temps de repos. Les résultats sont présentés sur la Figure 4 pour deux échantillons réalisés avec le mélangeur interne et l'extrudeuse bivis. Les résultats révèlent que le pic de contrainte augmente avec le temps de repos, ce qui indique la restructuration du matériau au cours du temps de repos.

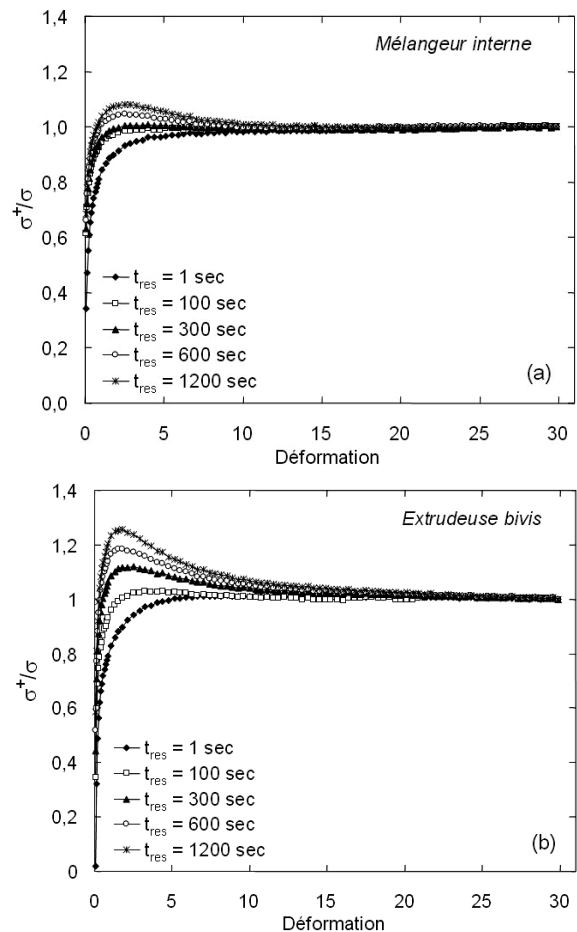


Fig. 4 : Effet du temps de repos sur le deuxième démarrage en sens inverse à  $0,1 \text{ s}^{-1}$

L'amplitude du pic observé et l'effet du temps de repos sont dépendants de l'état de dispersion. Ils sont

plus marqués pour l'échantillon ayant une bonne dispersion (extrudeuse bivis).

L'origine du pic de contrainte observé et la restructuration peuvent être attribuées à deux phénomènes : le premier est l'existence d'un réseau de percolation et le deuxième est relié à l'orientation des particules d'argile. Nous avons choisi d'examiner deux modèles, qui sont en général utilisés pour décrire le comportement rhéologique dû à ces deux types de phénomènes.

### 3. Les modèles utilisés

#### 3.1 Modèle de suspension colloïdale [4]

Ce modèle est utilisé pour décrire le comportement rhéologique non-linéaire de suspensions concentrées. Il considère que les propriétés rhéologiques sont contrôlées par la rupture des floes sous l'effet du cisaillement et la restructuration due au mouvement brownien. L'état de structure est décrit par un paramètre structural  $\xi$  qui est égal à 0 dans le cas de la rupture complète du réseau et est égal à 1 lorsque le réseau est complètement formé. L'évolution de  $\xi$  est gouvernée par l'équation cinétique suivante :

$$\frac{\lambda_0}{k_1} \frac{\delta \xi}{\delta t} = (1 - \xi) - \frac{\lambda_0^2}{\eta_0} \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \xi |\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}| \quad (1)$$

où  $\lambda_0$  est le temps de relaxation, défini par :

$$\lambda_0 = \eta_0 / (G_0 + G_\infty) \quad (2)$$

La contrainte est décrite par une équation de type Jeffreys avec un seul temps de relaxations :

$$\frac{1}{G(\xi)} \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} + \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\eta(\xi)} = \left( 1 + \frac{\eta_\infty}{\eta(\xi)} \right) \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \frac{\eta_\infty}{G(\xi)} \frac{\delta \dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\delta t} \quad (3)$$

avec:

$$G(\xi) = G_0 \xi + G_\infty \quad (4)$$

$$\eta(\xi) = \eta_0 / f(\xi) \quad (5)$$

$f(\xi)$  est une fonction empirique définie par :

$$f(\xi) = \left( \frac{1}{\xi} - 1 \right)^{\frac{1-n}{1+n}} \quad (6)$$

La fonction  $f(\xi)$  est définie de façon que, en régime permanent, la viscosité puisse être décrite par une loi puissance avec la viscosité limite  $\eta_\infty$  suivante :

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (7)$$

Le modèle contient 7 paramètre :  $G_0$ ,  $G_\infty$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\lambda_0$  (ou  $\eta_0$ ),  $\eta_\infty$  et  $n$ . Plusieurs paramètres peuvent être déterminés expérimentalement.  $n$  et  $\eta_\infty$  sont

déterminés par les mesures effectuées en régime permanent. ( $G_\infty + G_0$ ) et  $G_\infty$  sont obtenus en mesurant le module élastique  $G'$  à faible déformation, pour les nanocomposites et la matrice, respectivement. Les paramètres cinétiques,  $k_1$ ,  $k_2$ , ainsi que  $\lambda_0$  sont les paramètres ajustables.

#### 3.2 Modèle de suspension de fibres [5]

Dans ce cas, l'orientation des feuillets d'argile est décrite à l'aide d'un vecteur unitaire  $\mathbf{p}$  parallèle à l'axe de révolution. En supposant que le mélange est une suspension non diluée, le mouvement des feuillets peut être décrit par l'équation de Folgar et Tucker :

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\boldsymbol{\Omega}) + \frac{\lambda}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\boldsymbol{\gamma}} - 2\dot{\boldsymbol{\gamma}}:\mathbf{a}_4) + 2C_I\bar{\dot{\boldsymbol{\gamma}}}(\mathbf{I} - 3\mathbf{a}_2) \quad (8)$$

où  $\lambda = (r^2 - 1)/(r^2 + 1)$ ,  $r$  étant le rapport de forme des feuillets.  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  et  $\boldsymbol{\Omega}$  sont les tenseurs des taux de déformation et de rotation, définis respectivement par  $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = (\boldsymbol{\kappa} + \boldsymbol{\kappa}')$  et  $\boldsymbol{\Omega} = (\boldsymbol{\kappa} - \boldsymbol{\kappa}')$ , où  $\boldsymbol{\kappa}$  est le tenseur des gradients de vitesse. Le dernier terme de l'équation (8) est proportionnel au coefficient de diffusion  $C_I$  et au taux de cisaillement généralisé défini par  $\bar{\dot{\boldsymbol{\gamma}}} = \sqrt{2(\dot{\boldsymbol{\gamma}}:\dot{\boldsymbol{\gamma}})}$ .

La loi de comportement pour la suspension de fibres s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \eta_0 \phi [P_0 \mathbf{I} + A \dot{\boldsymbol{\gamma}}:\mathbf{a}_4 + B(\dot{\boldsymbol{\gamma}}:\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2:\dot{\boldsymbol{\gamma}}) + C \dot{\boldsymbol{\gamma}}] \quad (9)$$

où  $P_0$  est la contribution des particules à la pression hydrostatique,  $\eta_0$  est la viscosité de la matrice,  $\phi$  est la fraction volumique des particules.  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des coefficients dépendant du facteur de forme des particules.

Dans cette étude, le facteur de forme  $r$  et le coefficient de diffusion  $C_I$  sont les paramètres inconnus. Ils seront utilisés comme des paramètres ajustables.

### 4. Résultats

#### 4.1 Résultats du modèle de suspension colloïdale

La Figure 5 présente la comparaison entre le modèle et l'expérience lors du premier démarrage, dans le cas de l'échantillon réalisé par extrusion bivis. On suppose qu'au départ l'échantillon est complètement structuré, donc  $\xi = 1$ . Les paramètres utilisés sont regroupés dans le Tableau 1. Sur la Figure 5, on constate que les valeurs du pic de contrainte ainsi que celle du plateau en régime permanent sont correctement modélisées. Cependant, les largeurs de

pic mesurée et calculée sont très différentes. On obtient 2,5 pour le calcul et 10 pour l'expérience. De plus, le pic de contrainte calculé se situe à une déformation de 1 au lieu de 1,7 comme observé expérimentalement.

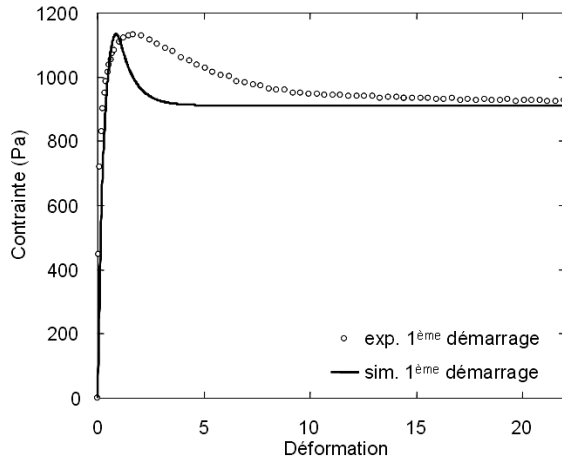


Fig. 5 : Comparaison de la prédiction du modèle et de l'expérience pour le premier démarrage ( $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ )

$m \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	$n$	$\eta_0 \text{ (Pa.s)}$	$G_0 \text{ (Pa.s)}$	$G_m \text{ (Pa.s)}$	$\lambda_0 \text{ (s)}$	$k_1$	$k_2$
1738,7	0,362	1672,1	2900	700	33	0,065	30

Tableau 1 : Paramètres utilisés dans le modèle de suspension colloïdale

La Figure 6 montre les résultats du second démarrage pour différents temps de repos. Les paramètres utilisés sont les mêmes que pour le premier démarrage. On observe les mêmes caractéristiques des courbes calculées. La largeur du pic est toujours inférieure à celle observée expérimentalement. Néanmoins, l'effet du temps de repos sur l'amplitude du pic est qualitativement bien modélisée.

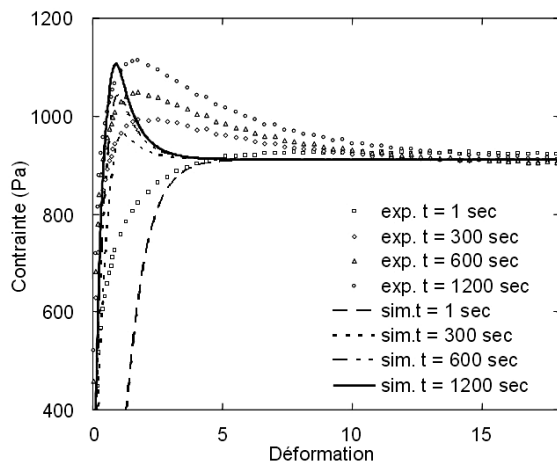


Fig. 6 : Comparaison des prédictions du modèle et des essais pour le second démarrage ( $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ )

## 4.2 Résultats du modèle de suspension de fibres

La viscosité à faible cisaillement  $\eta_0$  de la matrice est égale à 5626 Pa.s. La fraction volumique de charge est égale à 0,01. Le modèle contient deux paramètres ajustables, le coefficient de diffusion  $C_I$  et le facteur de forme des particules  $r$ . La Figure 7 présente la comparaison entre le modèle et l'expérience lors du premier démarrage, en supposant que l'orientation des feuillets dans l'échantillon de départ est isotrope. Les valeurs de  $C_I$  et  $r$  ont été identifiées à  $r = 1/160$  et  $C_I = 0,022$  pour que la courbe calculée décrive au mieux le résultat expérimental.

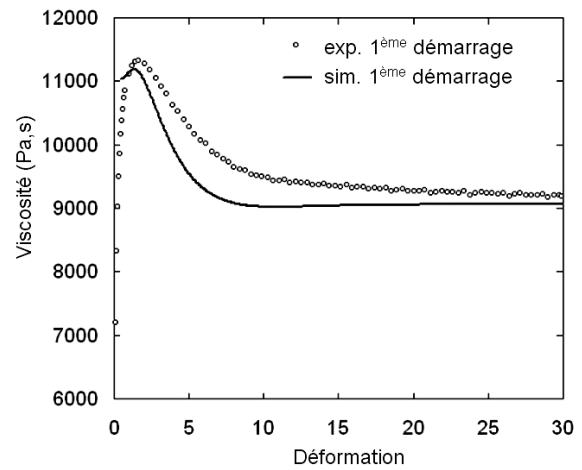


Fig. 7 : Comparaison de la prédiction du modèle et de l'expérience pour le premier démarrage ( $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ )

On constate que le modèle de suspension de fibres décrit beaucoup mieux le comportement rhéologique lors du démarrage par rapport au modèle précédent. La largeur du pic ainsi que l'amplitude sont quantitativement bien modélisées.

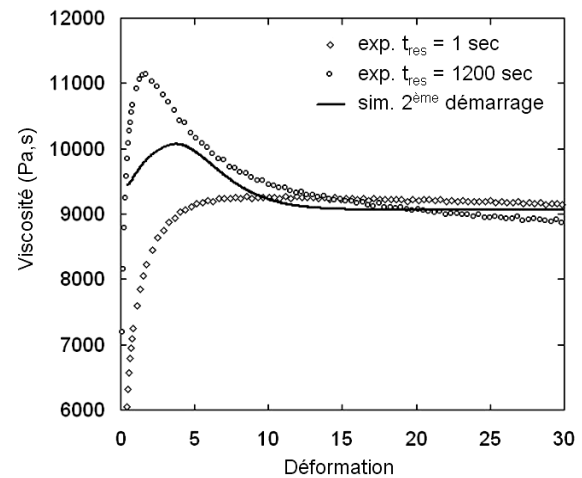


Fig. 8 : Comparaison de la prédiction du modèle et des essais pour le second démarrage ( $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ )

La Figure 8 montre le résultat lors du deuxième démarrage en sens inverse. Le modèle n'a bien sûr

pas pris en compte l'effet de restructuration. Le résultat du calcul est donc indépendant du temps de repos.

## 5. Conclusion

Le comportement rhéologique de mélanges polypropylène/argile organophile a été étudié en cisaillement simple aller-retour. Un pic de contrainte lors du démarrage a été observé. Dans le second démarrage en sens inverse, l'amplitude du pic de contrainte augmente avec le temps de repos, indiquant un phénomène de restructuration du matériau, qui peut être liée à la réorientation des feuillets et/ou à la reconstruction du réseau de percolation des particules.

Deux modèles, initialement développés pour les suspensions colloïdales et les suspensions de fibres courtes, ont été testés. Le modèle de suspension colloïdale prédit assez bien l'amplitude du pic de contrainte en fonction du temps de repos. Cependant, l'évolution des contraintes au démarrage est moins bien modélisée. Ceci peut être expliqué par l'utilisation d'un seul temps de relaxation dans le modèle. Au contraire, le modèle de suspension de fibres décrit mieux l'évolution de la contrainte, mais

ne prend pas en compte l'effet de restructuration observé.

## 6. Références

- [1] Galgali G., Ramesh C., Lele A., A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromol.*, 34, 852-858 (2001).
- [2] Ren J., Silva A.S., Krishnamoorti R., Linear viscoelasticity of disordered polystyren-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposite, *Macromol.*, 33, 3739-3746 (2000).
- [3] Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanaroj A., Varadan P., Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromol.*, 34, 1864-1872 (2001).
- [4] Yziquel F., Carreau P.J., Tanguy P.A., Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 86, 133-135 (1999).
- [5] Sepehr M., Ausias G., Carreau P.J., Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 123, 19-32 (2004).
- [6] Lertwimolnun W., Vergnes B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).